

537,738

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intellectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
21 de Mayo de 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/041887 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷:
C08F 297/04, 287/00
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX2002/000105
- (22) Fecha de presentación internacional:
8 de Noviembre de 2002 (08.11.2002)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
DYNASOL ELASTOMEROS, S.A. DE C.V. [MX/MX];
Carretera Tampico-Mante Km 28.5, 89600 Altamira,
Tamaulipas. (MX).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):

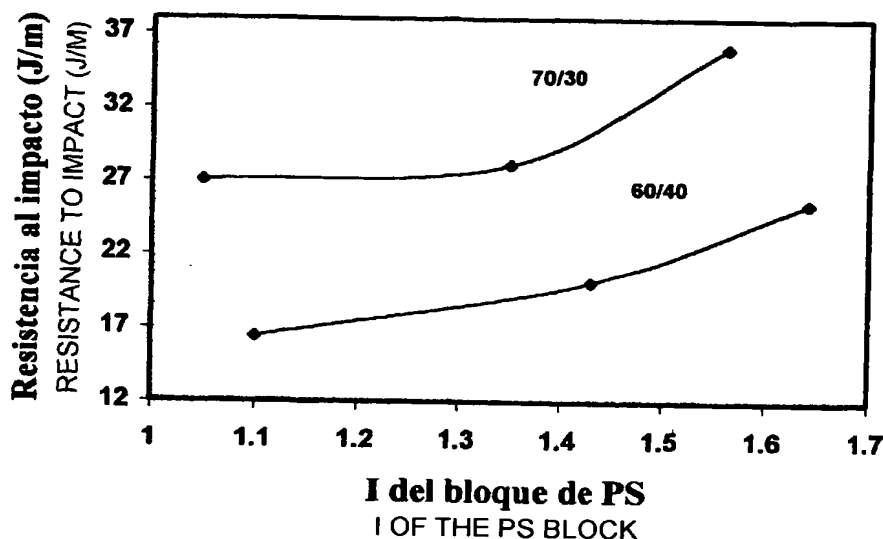
MORALES-BALADO, Graciela [AR/MX]; Doctor Dávila Garza No. 110, Col. Doctores, 25270 Saltillo, Coahuila (MX). FLORES-FLORES, Rodolfo [MX/MX]; Calle 4a. No. 115-7, Fraccionamiento Lomas del Chairel, 89360 Tampico, Tamaulipas (MX). MONTALVO-ROBLES, Antonio [MX/MX]; 16 de Septiembre 102 Poniente, Col. Ampliación Unidad Nacional, 89510 Ciudad Madero, Tamaulipas (MX). DIAZ DE LEON-GOMEZ, Ramón, Enrique [MX/MX]; Nueva Zelanda No. 575, Col. Oceanía, 25290 Saltillo, Coahuila (MX). ACUÑA-VAZQUEZ, Pablo [MX/MX]; Magallanes No. 722, Col. Oceanía, 25290 Saltillo, Coahuila (MX).

(74) Mandatario: ROMERO-MIRANDA, José, Antonio; Becerril, Coca & Becerril, S.C., Thiers No. 251, Pisos 9 al 14, Col. Anzures, Del. Miguel Hidalgo, 11590 México, D.F. (MX).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: PREPARATION OF IMPACT-RESISTANT THERMOPLASTIC MATERIALS ON THE BASIS OF STYRENE/BUTADIENE COPOLYMERS WITH POLYDISPERSE BLOCKS

(54) Título: PREPARACION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS RESISTENTES AL IMPACTO A PARTIR DE COPOLIMEROS ESTIRENO/BUTADIENO CON BLOQUES DE ESTIRENO POLIDISPERSOS



(57) Abstract: The invention relates to the obtention of impact-resistant materials on the basis of a block copolymer. As monomers, said block copolymer comprises an alkadiene (conjugated diene) and an aromatic vinyl compound, which is used as impact modifier in order to obtain said materials and in which at least one of the blocks of the aromatic vinyl compound is polydispersed. The invention makes it possible to obtain morphologies such as rods, points or capsules by incorporating said copolymer in a polymer matrix derived from aromatic vinyl monomers independently of other agents such as chain transfer agents. Increased impact values of up to 50 % can be achieved by using the inventive copolymer.

[Continúa en la página siguiente]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/041887 A1



(81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) **Resumen:** La presente invención describe la obtención de materiales resistentes al impacto a partir de un copolímero en bloques que comprende como monómeros un alcadieno (dieno conjugado) y un compuesto aromático vinílico, el cual se utiliza como modificador de impacto para obtener dichos materiales y en el cual, al menos uno de los bloques del compuesto aromático vinílico es polidisperso. La invención permite obtener morfologías tales como varillas, puntos o cápsulas al incorporar dicho copolímero en una matriz polimérica derivada de monómeros aromáticos vinílicos de manera independiente a otros agentes como agentes de transferencia de cadena, pudiendo lograrse incrementos en los valores de impacto de hasta un 50% mediante el uso del copolímero de la presente invención.

PREPARACION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS
RESISTENTES AL IMPACTO A PARTIR DE COPOLÍMEROS ESTIRENO/BUTADIENO
CON BLOQUES DE ESTIRENO POLIDISPERSOS

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

De manera general, el reforzamiento de polímeros termoplásticos frágiles a través de la incorporación de un hule, provoca en ellos incrementos considerables en su tenacidad volviéndolos materiales resistentes al impacto. En este sentido, es bien conocido que el poliestireno (PS) y el poli(estireno-co-acrilonitrilo) (PSAN) son polímeros termoplásticos que presentan una tenacidad baja. Sin embargo, cuando son reforzados con un elastómero se obtienen el poliestireno de alto impacto (HIPS) y el poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS), materiales termoplásticos resistentes al impacto, los cuales quedan constituidos por una matriz rígida de PS y PSAN respectivamente, con partículas de hule dispersas en dichas matrices. Asimismo, las propiedades finales de estos materiales dependen, entre otros muchos parámetros, del tamaño y tipo de morfología de las partículas presentes. Por lo tanto, una variación en las propiedades y características del HIPS y ABS puede lograrse en la medida que las partículas de hule sean capaces de presentar diferentes morfologías.

De esta manera, existen distintas estrategias bien conocidas en el estado del arte para provocar cambios en el tamaño y tipo de las partículas en un HIPS y ABS, siendo el factor más importante el tipo de hule empleado. Así, los copolímeros de estireno/butadieno representan una excelente opción para la obtención de HIPS y ABS, ya que a través de tales copolímeros y mediante una variación en la composición de poliestireno en el copolímero se pueden obtener partículas con diversas morfologías (Angew. Makromol. Chem. 90 (1980) 95 y Angew. Makromol. Chem. 175 (1977) 58). Además, con el empleo de este tipo de elastómeros es posible conjuntar en los HIPS y ABS buenas propiedades mecánicas y ópticas. Por lo anterior, diversas investigaciones se han realizado previas a ésta, enfocando los esfuerzos en la obtención de HIPS y ABS utilizando para ello una vasta diversidad de copolímeros de estireno/butadieno, a fin de obtener materiales con un adecuado balance en sus propiedades mecánicas y ópticas, ocasionado principalmente por la variación en la morfología de las partículas presentes en el HIPS y ABS.

Por ejemplo, en la patente americana U.S. Pat. N° 4,839,418 se detalla la obtención de HIPS principalmente con morfología capsular, mediante la polimerización de estireno en presencia de un copolímero de estireno/butadieno con una relación 40/60 y

un agente de transferencia de cadena como regulador del peso molecular de la matriz de poliestireno. Por otro lado, en la patente americana U.S. Pat. N° 4,771,107 se describe el empleo de copolímeros estireno/butadieno con elevado contenido de estireno para producir ABS con buena transparencia. Por su parte, en la patente U.S. Pat. N° 5,223,577 mediante el empleo de copolímeros estireno/butadieno y a partir de la polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de tales copolímeros, se obtienen ABS con buenas propiedades ópticas y mecánicas.

Más recientemente, en la patente americana U.S. Pat. N° 5,756,579 se detalla el empleo de copolímeros estireno/butadieno con bajo contenido de estireno para producir ABS con excelente balance entre propiedades físicas y mecánicas. En la U.S. Pat. N° 5,990,236 se reporta la síntesis de materiales resistentes al impacto mediante la formación *in situ* de un copolímero injertado empleando para ello diferentes copolímeros de estireno/butadieno, del tipo SBR, SBS, BSB y/o SBSB con diferentes composiciones, y estireno mediante un proceso de polimerización en solución.

Por otro lado, en las patentes americanas U.S. Pat. N° 5,428,106 y 5,491,195 se describe la síntesis de HIPS utilizando copolímeros en bloques de estireno/butadieno con una relación 30/70, en donde las partículas obtenidas presentan morfologías tipo cápsula y madeja en tanto que los materiales cuentan con buena tenacidad acompañada por un alto brillo. La razón por la cual se obtienen diferentes morfologías utilizando un mismo copolímero se atribuye al empleo de diferentes concentraciones de un agente de transferencia de cadena durante el proceso de síntesis.

Por otra parte, en la patente americana U.S. Pat. N° 5,473,014 se detalla la producción de HIPS con diferentes morfologías, mediante el empleo de mezclas de copolímeros de estireno/butadieno con diferente composición o bien mediante la acción conjunta de polibutadieno y copolímeros estireno/butadieno en diferentes proporciones. Así, se presentan morfologías del tipo capsular, celular y rodillo y los materiales que se obtienen presentan alto brillo y resistencia al impacto simultáneamente.

En las patentes americanas U.S. Pat. N° 5,985,997 y U.S. Pat. N° 4,524,180 se describe la reacción de polimerización del estireno en presencia de polibutadieno y un copolímero en bloques de estireno/butadieno con una relación 40/60. El HIPS obtenido presenta una distribución bimodal de partículas con morfologías tipo capsular, con un tamaño de partícula de 0.2 a 0.6 μm y partículas con morfologías tipo salami con un tamaño de 1.2 a 8 μm . La presencia de estos tipos y tamaños de partículas imparten al material buenas propiedades mecánicas y ópticas simultáneamente.

De lo anterior descrito se puede mencionar que si bien en todas las patentes citadas se detalla la obtención de HIPS presentando diversas morfologías, tamaño y

distribución de partículas, éstas se obtienen a partir del empleo de agentes de transferencia de cadena, los cuales regulan la reacción de injerto del estireno sobre el hule, o bien utilizando conjuntamente polibutadieno y/o copolímeros de estireno/butadieno con diferentes composiciones.

OBJETIVOS DE LA INVENCIÓN

Así, es un objeto de esta invención provocar modificaciones en la morfología de las partículas elastoméricas de diferentes materiales termoplásticos resistentes al impacto, que conduzcan a una mejora fundamentalmente en la resistencia al impacto, utilizando para ello copolímeros de estireno/butadieno.

Es otro objeto de esta invención lograr cambios morfológicos mediante una variación en la polidispersidad del bloque de poliestireno en los copolímeros estireno/butadieno.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

A continuación se describen las micrografías obtenidas para los diferentes ejemplos, las cuales permitirán comprender de manera más detallada la descripción de la presente invención.

La Figura 1 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 1 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 2 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 4 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 3 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 5 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 4 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 7 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 5 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 9 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 6 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 10 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 7 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 11 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 8 es una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión a 10,000 aumentos correspondiente al ejemplo 12 de la presente descripción donde la barra situada en la parte inferior de la micrografía corresponde a 500 nm.

La Figura 9 es una gráfica en donde se puede observar el efecto del control de la polidispersidad en el bloque de estireno del copolímero de la presente invención al ser incorporado en una matriz de poliestireno de acuerdo con los ejemplos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención permite la preparación de materiales termoplásticos resistentes al impacto, los cuales se obtienen a partir de:

A) Un copolímero en bloques basado en un alcádieno (dieno conjugado) y un compuesto aromático vinílico, con por lo menos un bloque del compuesto aromático vinílico polidisperso y

B) Un monómero de un compuesto aromático vinílico.

y pueden utilizarse en la formación de partes moldeadas, fabricación de películas, espumas, termomoldeados, moldeo por inyección o perfiles extruídos, mezclas poliméricas y suelas para calzado, entre otros.

De manera particular la presente descripción se refiere a la obtención de poliestireno de alto impacto a partir de copolímeros en bloques de estireno/butadieno, presentando partículas de hule con morfologías variadas: cápsulas, varillas y puntos, entre otras, lo cual depende fundamentalmente de la polidispersidad del bloque de poliestireno en el copolímero precursor. No obstante, será evidente para un experto en la materia que existen muchos otros copolímeros de bloques y polímeros a los que los preceptos de la presente invención son aplicables, razón por la cual la presente invención no deberá considerarse limitada por las modalidades específicas que se describen, sino más bien por las reivindicaciones anexas.

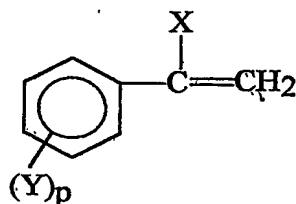
La producción de materiales resistentes al impacto de acuerdo a la presente invención, se realiza mediante una polimerización, seleccionada preferentemente entre polimerización por lotes, en continuo o semi-continuo, de una solución de un monómero

aromático vinílico, preferentemente estireno, y un copolímero en bloques basado en un alcadieno (dieno conjugado) y un compuesto aromático vinílico, con por lo menos un bloque del compuesto aromático vinílico polidisperso, preferentemente un copolímero de estireno/butadieno con polidispersidad del bloque de poliestireno en el intervalo de 1.01 a 4. La producción de dichos materiales se lleva a cabo preferentemente mediante un proceso en masa, ampliamente descrito en el estado del arte, utilizando iniciadores de radicales libres, agitación variable entre 30-150 rpm y utilizando una configuración en el sistema de agitación preferentemente del tipo ancla-turbina, hasta alcanzar la inversión de fases. Una vez ocurrida ésta, generalmente al 20-40% de conversión, la reacción se continúa en suspensión utilizando un medio de suspensión, el cual consiste básicamente en agua, alcohol polivinílico, nonil fenol y cloruro de sodio en proporciones variables. Puede emplearse, sin embargo, cualquier otro medio de suspensión bien conocido en el estado del arte en lo que concierne a procesos de polimerización en suspensión. Los materiales así producidos presentan morfologías variadas tipo punto, varilla o cápsulas, lo cual dependerá fundamentalmente de la polidispersidad del bloque de poliestireno en el copolímero precursor, con tamaños de partículas del orden de 0.2 μm , lo que le confiere simultáneamente al material buena transparencia e impacto.

Los copolímeros que pueden emplearse en la presente invención se seleccionan preferentemente entre copolímeros en bloques lineales o radiales, en bloques perfectos o bloques parcialmente aleatorizados que responden a la fórmula general $[(B(B/S)S)_i]_j Z$, donde $i, j = 1, 2, 3, \dots$; Z = restos del agente de acoplamiento o del agente de terminación, S un monómero aromático vinílico y B un alcadieno y donde la parte elastomérica puede ser total o parcialmente hidrogenada. La composición del copolímero S/B puede variar entre 10/90 a 90/10, preferentemente 20/80 a 80/20 y más preferentemente 30/70 a 40/60. Los pesos moleculares del copolímero pueden estar en el intervalo de 100,000 a 450,000 g/mol. El peso molecular del bloque del polímero basado en un monómero aromático vinílico oscila en el intervalo de 5,000 a 420,000 g/mol, preferentemente de 30,000 a 120,000 g/mol y el bloque del monómero aromático vinílico presenta una polidispersidad M_w/M_n en el intervalo de 1.01 a 4. Los copolímeros con los parámetros moleculares antes descritos se obtienen preferentemente mediante polimerización aniónica, pudiendo sin embargo emplearse indistintamente cualquier otro método de polimerización que conduzca a la formación de copolímeros con las características deseadas.

Para la producción de materiales con resistencia al impacto a partir de copolímeros en bloques con bloques polidispersos objeto de la presente invención, se emplea preferentemente monómero de estireno. Sin embargo, es posible utilizar

diferentes monómeros aromáticos vinílicos entendiéndose por tal un compuesto etilénico insaturado de fórmula (I)



(I)

En la cual X representa un hidrógeno o un radical alquilo con C_1-C_4 , p es cero o un número entero entre 1 y 5 y Y representa un halógeno o un radical alquilo con C_1-C_4 . Entre los monómeros aromáticos vinílicos que responden a la fórmula (I) de conformidad con la presente invención se encuentran: vinil tolueno, estireno, metilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-clorostireno y los correspondientes alfa-metilestireno, estirenos alquilados en el núcleo y los correspondientes alfa-metilestirenos; orto- y para-metilestirenos, orto- y para-etilestirenos, orto- y para-metil-alfa-estirenos, entre otros. Estos monómeros pueden ser utilizados solos o en mezclas entre ellos o con cualquier otro monómero polimerizable, preferentemente monómeros acrílicos, metacrílicos, acrilonitrilo y anhídrido maléico, entre otros.

Entre los alcadienos o dienos conjugados que pueden emplearse para la síntesis de los copolímeros empleados en la presente invención se encuentran aquellos que poseen en su molécula de 4 a 8 átomos de carbono tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno y mezclas entre ellos. El 1,3-butadieno es el que particularmente se ha preferido.

La reacción de polimerización de injerto del monómero aromático vinílico sobre los copolímeros en bloques objeto de la presente invención, puede llevarse a cabo mediante un proceso en masa, solución, suspensión y/o emulsión, así como cualquier otra modificación y/o combinación de ellos tales como procesos masa-masa y masa-suspensión ó un proceso mecánico.

También es posible adicionar en el proceso de polimerización (iniciado térmicamente o mediante el empleo de compuestos que puedan generar radicales libres tipo azo o peroxídicos) aceite mineral y un agente de transferencia de cadena (regulador del peso molecular), utilizados conjuntamente o por separado, a fin de controlar simultáneamente la proporción de poliestireno injertado en el copolímero y el peso molecular de la matriz de poliestireno. Con ello, pueden regularse las propiedades de

flujo del poliestireno de impacto dependiendo de la aplicación y el tipo de procesamiento al cual estará sometido.

Asimismo, a fin de evitar degradaciones provocadas por elevadas temperaturas y altos esfuerzos mecánicos durante el procesamiento final del material, se pueden utilizar antioxidantes como el 2,6-di-ter-butil-4-metil-fenol y trisnonylphenil fosfito, además de estabilizadores a la luz como el 2-alkyl-2,3,4-benzotriazol, ya sea en el proceso de polimerización o bien al momento de procesar los materiales.

Habiendo descrito de manera general la invención, puede obtenerse un mayor entendimiento de la misma refiriéndose a ejemplos específicos los cuales se citan a continuación con el propósito de ilustrar la presente invención pero en ningún caso son limitantes de la misma.

EJEMPLOS

Síntesis de copolímeros precursores

Las materias primas empleadas en la elaboración de materiales de alto impacto, particularmente HIPS, son copolímeros generalmente lineales de estireno/butadieno con una relación en peso variable de 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 y 80/20 parcialmente aleatorizados.

La obtención de los copolímeros estireno/butadieno con bloque de poliestireno polidisperso se llevó a cabo mediante polimerización aniónica por lotes utilizando adiciones controladas del iniciador o del agente de terminación o del acoplante o de la combinación de éstas. Al final de la reacción de polimerización, se adicionaron octadecil 3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxil)propionato y 2,6-di-ter-butil-p-cresol como antioxidantes con la finalidad de proteger al producto durante los procesos de eliminación de solvente (evaporación ó coagulación), secado y almacenamiento. En todos los casos los pesos moleculares de los copolímeros fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno. Para el caso de la determinación de los pesos moleculares de los bloques de poliestireno y la polidispersidad de los bloques, previamente se trató a los copolímeros mediante la técnica reportada en la norma ASTM D3314 (Año 1992).

Algunos ejemplos de copolímeros estireno/butadieno con composiciones variables y bloques de poliestireno polidisperso se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales características de los copolímeros estireno/butadieno con bloque de poliestireno polidisperso.

Copolímero	Mp Hule (Kg/mol)	PS total (%)	PS bloque (%)	Mp PS bloque (Kg/mol)	I=(Mw/Mn) PS bloque	Vinilos (%)
H1-PT1	329	39.2	30.3	67	1.10	8.5
H2-E33	318	40.1	30.9	74	1.27	8.5
H3-E93	318	39.3	31.0	63	1.43	8.5
H4-TAR	310	40.5	30.5	61	1.64	8.5
H5-L09	232	32.6	25.4	36	1.05	9.9
H6-M02	240	29.6	22.8	22	1.35	9.5
H7-M03	190	29.5	21.6	30	1.52	9.7
H8-M04	269	27.0	18.0	31	1.55	8.2

La técnica de síntesis descrita para la obtención de los copolímeros estireno/butadieno con bloque de poliestireno polidisperso presentados en la Tabla 1, es citada con el propósito de ilustrar la posibilidad de obtención de copolímeros con bloques parcialmente aleatorizado y polidispersos, pero en ningún caso es limitante del tipo de estructura a obtener, ya que mediante la presente invención se pueden obtener diferentes estructuras macromoleculares.

Síntesis de HIPS

Con la finalidad de demostrar la efectividad de los copolímeros de la presente invención en la producción de HIPS, éstos se produjeron utilizando la técnica de polimerización masa-suspensión. Esta técnica de síntesis se aplicó de la misma manera a todas las reacciones.

Ejemplo 1

En un reactor con capacidad de 1 galón, se adicionaron 920 g (92 % P/P) de estireno y 80 g (8 % P/P) del copolímero H1-PT1 (Tabla 1) y se agitó a 65 rpm a temperatura ambiente hasta la total disolución del elastómero. En ese momento se adicionó 0.05 % P/P de peróxido de benzoílo (BPO) y se polimerizó a 80°C manteniendo la agitación constante en 40 rpm hasta la inversión de fases (25-30 % de conversión). Posterior a ésta, se incorporó al sistema de reacción 0.1 % P/P de perbenzoato de terbutilo (PBTB) seguido del medio de suspensión. Este último consistió de 2 L de agua, 1.8 g de alcohol polivinílico, 0.7 g de nonil fenol y 1.7 g de cloruro de sodio. La reacción de polimerización se continuó con una velocidad de agitación de 650-700 rpm siguiendo un

programa de rampas de temperatura-tiempo de 2 horas a 125°C y 2 horas a 145° C. Posteriormente, el producto (perlas) fue filtrado, lavado y secado.

De una fracción de las perlas obtenidas se determinó el contenido de gel empleando para ello centrifugación a baja temperatura. Con el poliestireno libre se determinó el peso molecular de la matriz polimérica mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno.

El resto del material (perlas), se sometió a la técnica de moldeo por inyección de la cual se obtuvieron probetas con dimensiones establecidas para pruebas mecánicas de resistencia al impacto según la norma ASTM D-256 (Año 2000). Además de las propiedades mecánicas, se midió el índice de fluidez según la norma ASTM 1238 (Año 2001). Los valores correspondientes a dichas determinaciones se presentan en la Tabla 2. La morfología de las partículas fue observada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) las cuales previamente fueron cortadas en ultramicrotomo criogénico y posteriormente teñidas con tetróxido de osmio, según la técnica ya ampliamente reportada por Kato (*Kato, K. Polym. Eng. Sci.* 7, 38, 1967).

Para este ejemplo en particular, la morfología de las partículas elastoméricas es de tipo capsular y el tamaño de partícula es de 125 nm (Ver Figura 1). Asimismo, al emplear agente de transferencia, el tipo de morfología se mantiene, no así el tamaño de las partículas las cuales presentan ahora un tamaño de 234 nm (ver ejemplo 9).

En los otros ejemplos presentados la morfología de las partículas es de tipo core-shell o cápsulas si bien en algunos casos, al variar la concentración de iniciador, las morfologías obtenidas fueron del tipo punto y varillas. Al variar composiciones de los copolímeros pudieron obtenerse asimismo, morfologías tipo salami fundamentalmente, con composiciones de PB/PS de 80/20 y 90/10.

Para todos los ejemplos a continuación, los valores de resistencia al impacto, índice de fluidez, peso molecular de la matriz, contenido de gel y tamaño de partícula se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 2

Igual que el ejemplo 1 pero empleando el copolímero H2-E33, con polidispersidad ~~del bloque~~ de poliestireno de 1.27.

Ejemplo 3

Igual que el ejemplo 1 pero con el copolímero H3-E93, con polidispersidad del ~~bloque~~ de poliestireno de 1.43.

Ejemplo 4

Igual que el ejemplo 1 pero empleando el copolímero H4-TAR, con polidispersidad del bloque de poliestireno de 1.64 (ver Figura 2). El tamaño de las partículas, del tipo capsular, es en este caso, de 155 nm.

Ejemplo 5

Igual que el ejemplo 1 pero adicionando 0.1 % P/P de BPO al inicio de reacción y empleando el copolímero H5-L09, con polidispersidad del bloque de poliestireno de 1.05 (ver Figura 3). Tamaño de partícula, del orden de 149 nm.

Ejemplo 6

Igual que el ejemplo 5 pero empleando el copolímero H6-M02, con polidispersidad del bloque de poliestireno de 1.35.

Ejemplo 7

Igual que el ejemplo 5 pero empleando el copolímero H7-M03, con polidispersidad del bloque de poliestireno de 1.52.

Ejemplo 8

Igual que el ejemplo 5 pero empleando el copolímero H8-M04, con polidispersidad del bloque de poliestireno de 1.55 (ver Figura 4). En este ejemplo en particular, las partículas presentan morfologías del tipo core-shell o cápsula, con tamaños de partículas de 181 nm.

Ejemplo 9

Igual que el ejemplo 1 pero adicionando al inicio de la reacción 0.025 % P/P de t-dodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena (ver Figura 5).

Ejemplo 10

Igual que el ejemplo 4 pero adicionando al inicio de la reacción 0.025 % P/P de t-dodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena (ver Figura 6). Al agregar agente de transferencia de cadena el tamaño de las partículas se incrementa, siendo ahora de 225 nm a diferencia de 155 nm para los HIPS obtenidos bajo las mismas condiciones pero sin agente de transferencia.

Ejemplo 11

Igual que el ejemplo 5 pero adicionando al inicio de la reacción 0.05 % P/P de t-dodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena (ver Figura 7), presentándose partículas capsulares de 174 nm.

Ejemplo 12

Igual que el ejemplo 8 pero adicionando al inicio de la reacción 0.05 % P/P de t-dodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena (ver Figura 8). Para este caso específico, se obtuvo el mayor tamaño de partícula, de 192.6 nm, lo que repercute en el mayor valor de resistencia al impacto, de 41.10 J/m.

Tabla 2. Resultados de diferentes propiedades de los HIPS producidos.

Ejemplo	I=(Mw/Mn) PS bloque del copolímero precursor	Resistencia al impacto Izod (J/m)	Indice de fluidez (g/10 min)	Mn de la matriz de PS (Kg/mol)	Contenido de gel (%)	Tamaño de partícula (nm)
1	1.10	16.54	0.46	90.4	25.15	125.35
2	1.27	19.21	0.70	98.9	23.23	137.74
3	1.43	20.30	0.94	122.0	26.21	145.17
4	1.64	25.62	0.76	117.3	27.54	154.65
5	1.05	27.22	0.50	81.4	22.59	149.19
6	1.35	28.29	3.76	96.2	17.81	153.37
7	1.52	29.35	3.34	110.0	18.66	156.58
8	1.55	36.30	3.00	94.1	19.71	181.34
9	1.10	25.08	6.47	79.4	20.19	234.26
10	1.64	32.02	3.05	105.2	21.58	224.91
11	1.05	28.82	9.66	62.3	20.11	174.42
12	1.55	41.10	10.07	79.1	19.07	292.59

En la Figura 9 se presenta la variación de la resistencia al impacto de los HIPS en función de la polidispersidad del bloque de poliestireno del copolímero precursor con composición butadieno/estireno de éstos de 60/40 (Ejemplos 1, 3 y 4) y 70/30 (Ejemplos 5, 6 y 8).

REIVINDICACIONES

1. Una composición para producir materiales termoplásticos resistentes al impacto del tipo que consiste de un copolímero en bloques que comprende como monómeros un alcadieno (dieno conjugado) y un compuesto aromático vinílico, caracterizada porque por lo menos un bloque del compuesto aromático vinílico en el copolímero se encuentra polidisperso.

2. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque la polidispersidad de por lo menos un bloque del polímero aromático vinílico se encuentra en el intervalo de 1.01 a 4.

3. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el peso molecular de por lo menos un bloque del monómero aromático vinílico se encuentra dentro del intervalo de 5,000 a 420,000 g/mol.

4. Una composición, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizada además porque el peso molecular de por lo menos un bloque del monómero aromático vinílico se encuentra dentro del intervalo de 30,000 a 120,000 g/mol.

5. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque los bloques del copolímero se seleccionan entre bloques lineales o radiales, bloques perfectos o bloques parcialmente aleatorizados que responden a la fórmula general $[(B(B/S)S)_i]_jZ$, donde $i, j = 1, 2, 3, \dots$; Z = restos del agente de acoplamiento o del agente de terminación, S = monómero aromático vinílico y B = alcadieno.

6. Una composición, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizada además porque la parte correspondiente al alcadieno puede ser total o parcialmente hidrogenada.

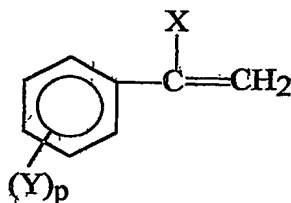
7. Una composición, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada además porque la relación B/S está entre 10/90 y 90/10.

8. Una composición, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada además porque la relación B/S está entre 20/80 y 80/20.

9. Una composición, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizada además porque la relación B/S está entre 70/30 y 60/40.

10. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el peso molecular del copolímero en bloques se encuentra dentro del intervalo de 100,000 a 450,000 g/mol.

11. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el monómero aromático vinílico es un compuesto etilénico insaturado de fórmula (I)



(I)

en la cual X representa un hidrógeno o un radical alquilo con $\text{C}_1\text{-C}_4$, p es cero o un número entero entre 1 y 5 y Y representa un halógeno o un radical alquilo con $\text{C}_1\text{-C}_4$.

12. Una composición, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada además porque el monómero aromático vinílico se selecciona entre vinil tolueno, estireno, metilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno y los correspondientes alfa-metilestireno, estirenos alquilados en el núcleo y los correspondientes alfa-metilestirenos; orto- y para-metilestirenos, orto- y para-etilestirenos, orto- y para-metil-alfa-estirenos, y mezclas o combinaciones entre sí o con otros monómeros copolimerizables.

13. Una composición, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizada además porque los monómeros copolimerizables con el monómero aromático vinílico se seleccionan entre monómeros acrílicos, metacrílicos, acrilonitrilo y anhídrido maléico.

14. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el alcadieno o dieno conjugado tiene de 4 a 8 átomos de carbono en su molécula.

15. Una composición, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizada además porque el alcadieno o dieno conjugado se selecciona entre 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno y mezclas entre ellos.

16. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el alcadieno o dieno conjugado es 1,3-butadieno.

17. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque incluye otros agentes coadyuvantes seleccionados entre aceite mineral, reguladores del peso molecular, antioxidantes, pigmentos, cargas y estabilizadores térmicos.

18. Una composición termoplástica resistente al impacto del tipo que comprende un monómero aromático vinílico y un material modificador de impacto consistente de un

copolímero en bloques que comprende como monómeros un alcadieno (dieno conjugado) y un compuesto aromático vinílico, estando dicha composición caracterizada porque comprende:

- A) 3 a 50% en peso del material modificador de impacto, dicho material teniendo por lo menos un bloque de compuesto aromático vinílico polidisperso.
- B) 97 a 50% en peso del monómero vinilaromático.

19. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 18, caracterizada además porque la polidispersidad de por lo menos un bloque del monómero aromático vinílico del material modificador de impacto se encuentra en el intervalo de 1.01 a 4.

20. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 18 caracterizada además porque el peso molecular de por lo menos un bloque del monómero aromático vinílico del material modificador de impacto se encuentra dentro del intervalo de 5,000 a 420,000 g/mol.

21. Una composición, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizada además porque el peso molecular de por lo menos un bloque del monómero aromático vinílico del material modificador de impacto se encuentra dentro del intervalo de 30,000 a 120,000 g/mol.

22. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 18 caracterizada además porque los bloques del copolímero se seleccionan entre bloques lineales o radiales, bloques perfectos o bloques parcialmente aleatorizados que responden a la fórmula general $[(B(B/S)S)_i]_j-Z$, donde $i, j = 1, 2, 3, \dots$; Z = restos del agente de acoplamiento o del agente de terminación, S = monómero aromático vinílico y B = alcadieno.

23. Una composición, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizada además porque la parte correspondiente al alcadieno puede ser total o parcialmente hidrogenada.

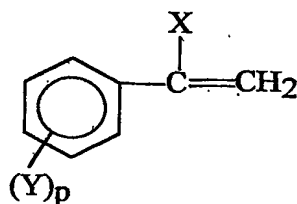
24. Una composición, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizada además porque la relación B/S está entre 10/90 y 90/10.

25. Una composición, de conformidad con la reivindicación 24, caracterizada además porque la relación B/S está entre 20/80 y 80/20.

26. Una composición, de conformidad con la reivindicación 25, caracterizada además porque la relación B/S es de 70/30 a 60/40.

27. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 18 caracterizada además porque el peso molecular del copolímero en bloques se encuentra dentro del intervalo de 100,000 a 450,000 g/mol.

28. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 18 caracterizada además porque el monómero aromático vinílico es un compuesto etilénico insaturado de fórmula (I)



(I)

en la cual X representa un hidrógeno o un radical alquilo con C_1-C_4 , p es cero o un número entero entre 1 y 5 y Y representa un halógeno o un radical alquilo con C_1-C_4 .

29. Una composición, de conformidad con la reivindicación 28, caracterizada además porque el monómero aromático vinílico se selecciona entre vinil tolueno, estireno, metilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno y los correspondientes alfa-metilestireno, estirenos alquilados en el núcleo y los correspondientes alfa-metilestirenos; orto- y para-metilestirenos, orto- y para-etilestirenos, orto- y para-metil-alfa-estirenos, y mezclas o combinaciones entre sí o con otros monómeros copolimerizables.

30. Una composición, de conformidad con la reivindicación 30, caracterizada además porque los monómeros copolimerizables con el monómero aromático vinílico se seleccionan entre monómeros acrílicos, metacrílicos, acrilonitrilo y anhídrido maleico,

31. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 18 caracterizada además porque el alcadieno o dieno conjugado tiene de 4 a 8 átomos de carbono en su molécula.

32. Una composición, de conformidad con la reivindicación 31, caracterizada además porque el alcadieno o dieno conjugado se selecciona entre 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno y mezclas entre ellos.

33. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 32 caracterizada además porque el alcadieno o dieno conjugado es 1,3-butadieno.

34. Una composición termoplástica, de conformidad con la reivindicación 18 caracterizada además porque incluye otros agentes coadyuvantes seleccionados entre

aceite mineral, reguladores del peso molecular, antioxidantes, pigmentos, cargas y estabilizadores térmicos.

1/5

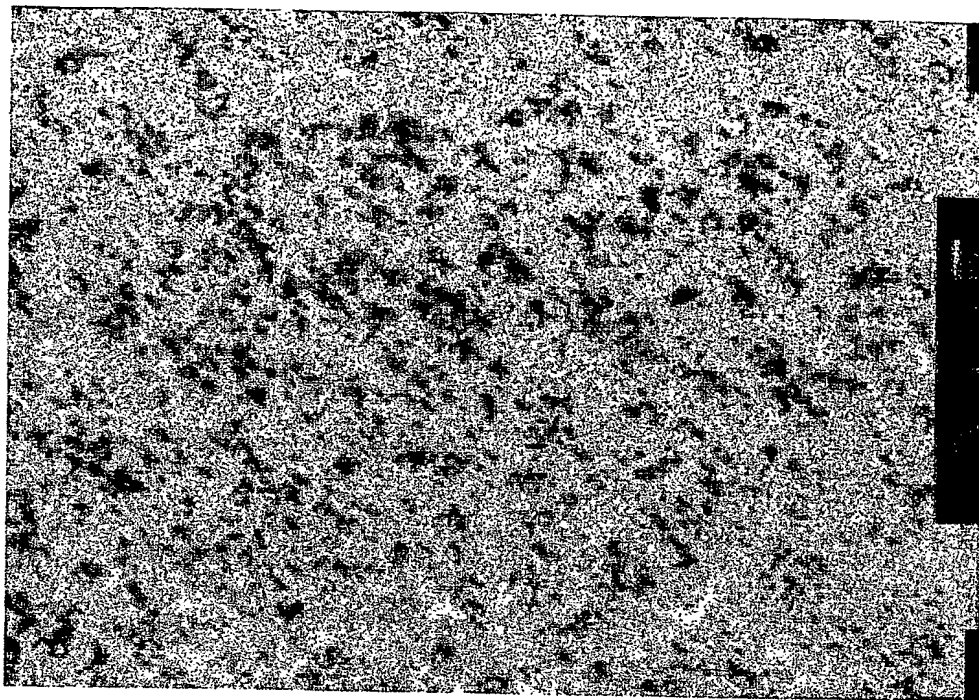


FIG. 2

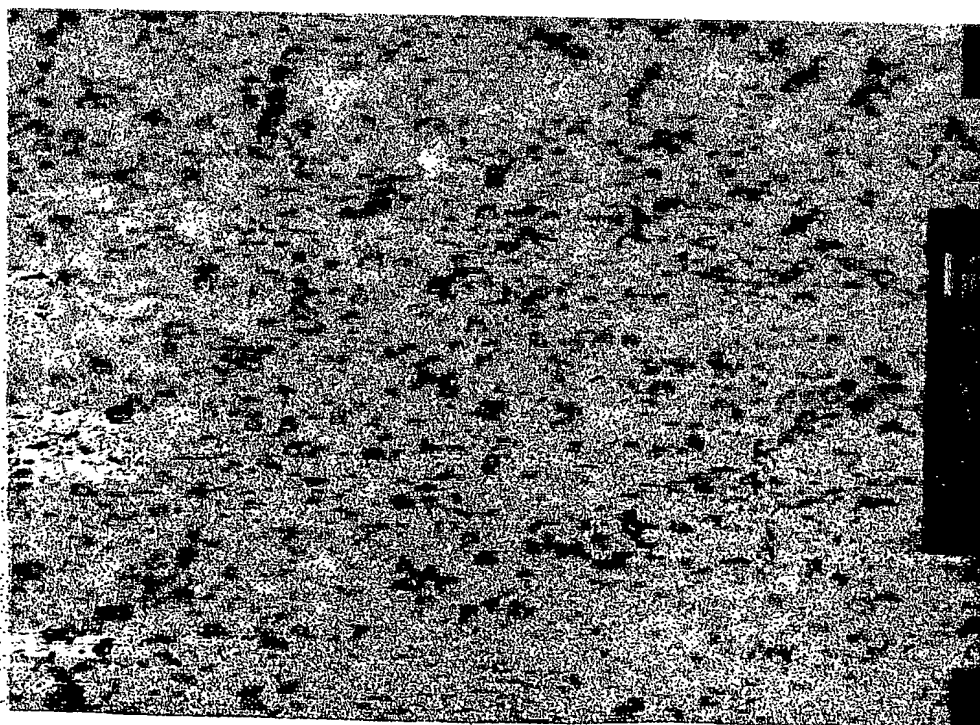


FIG. 1

2/5

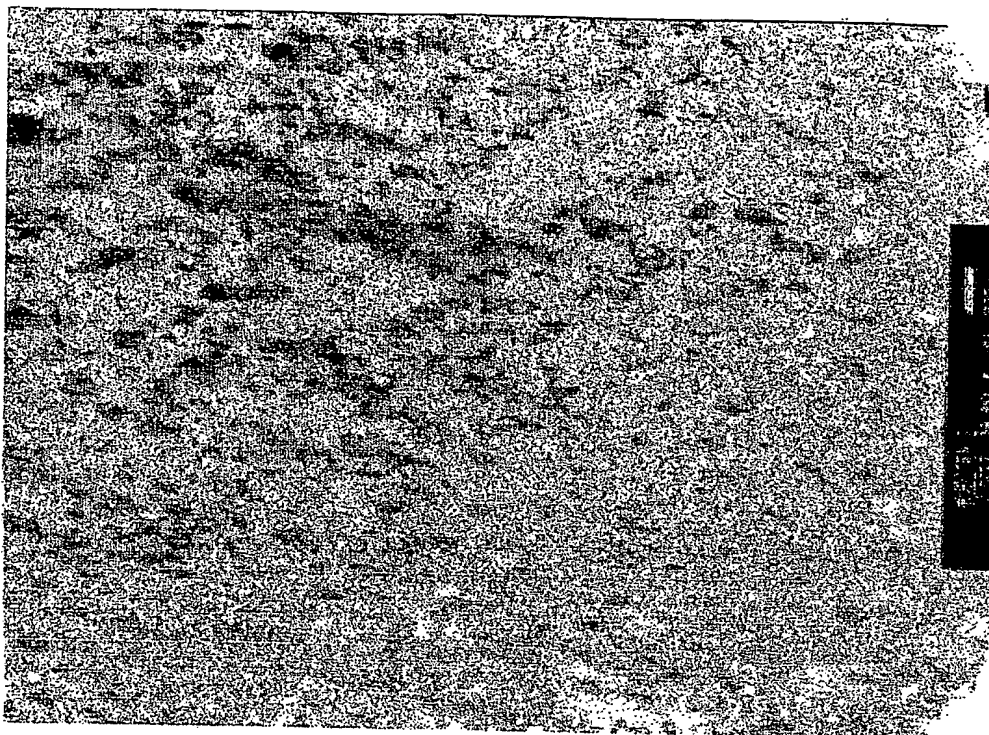


FIG. 4

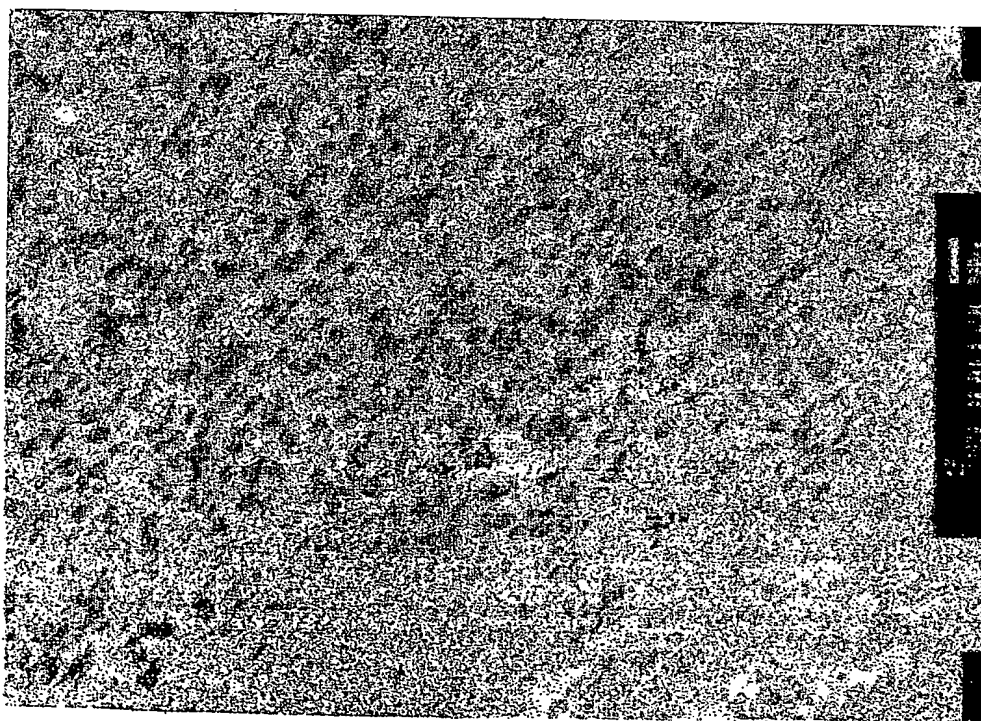


FIG. 3

3/5

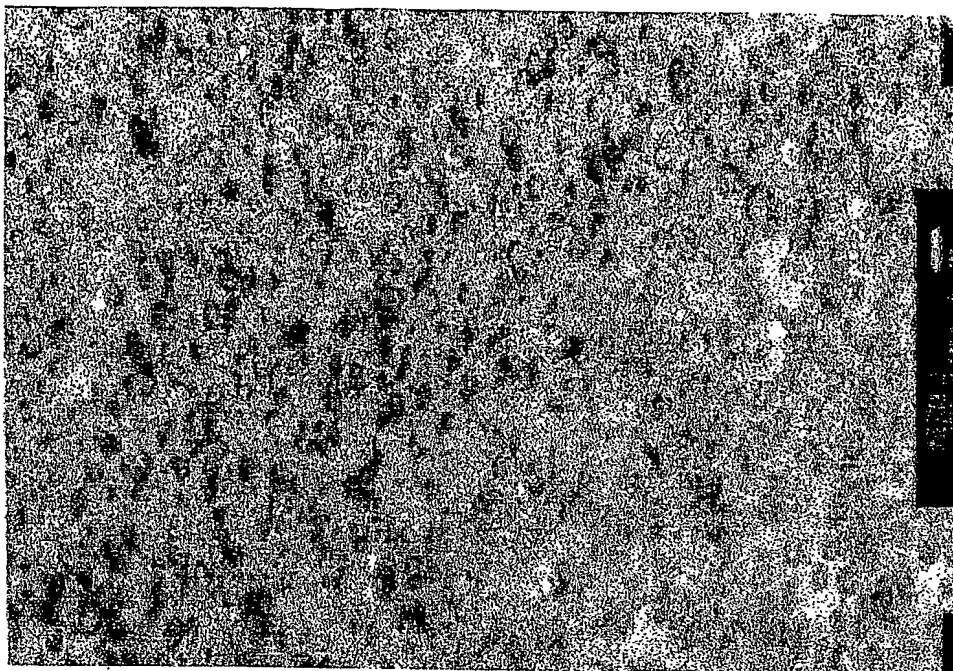


FIG. 6

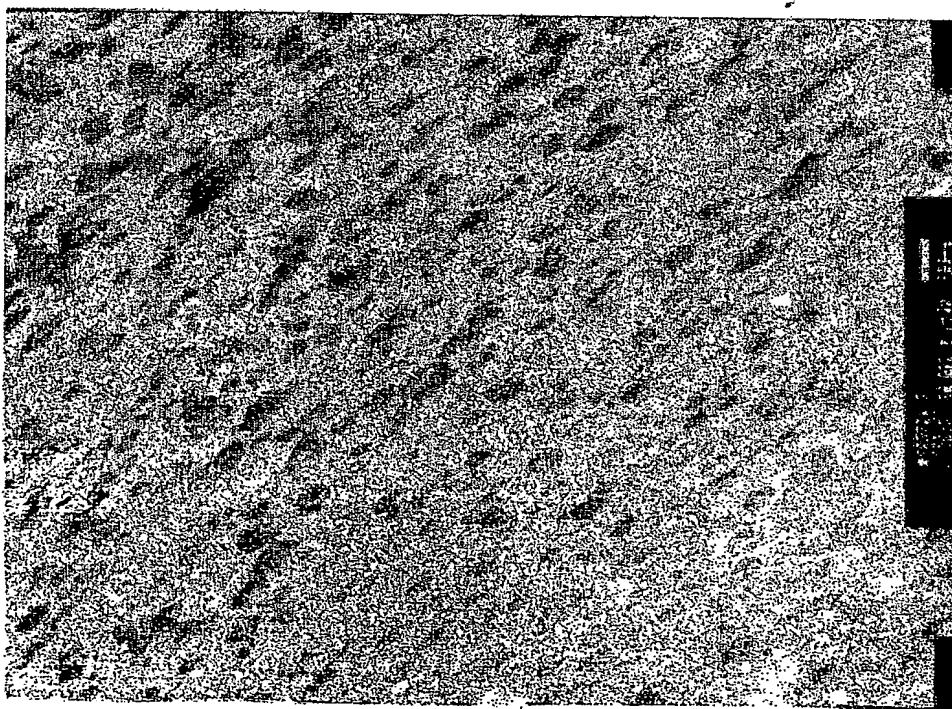


FIG. 5

4/5

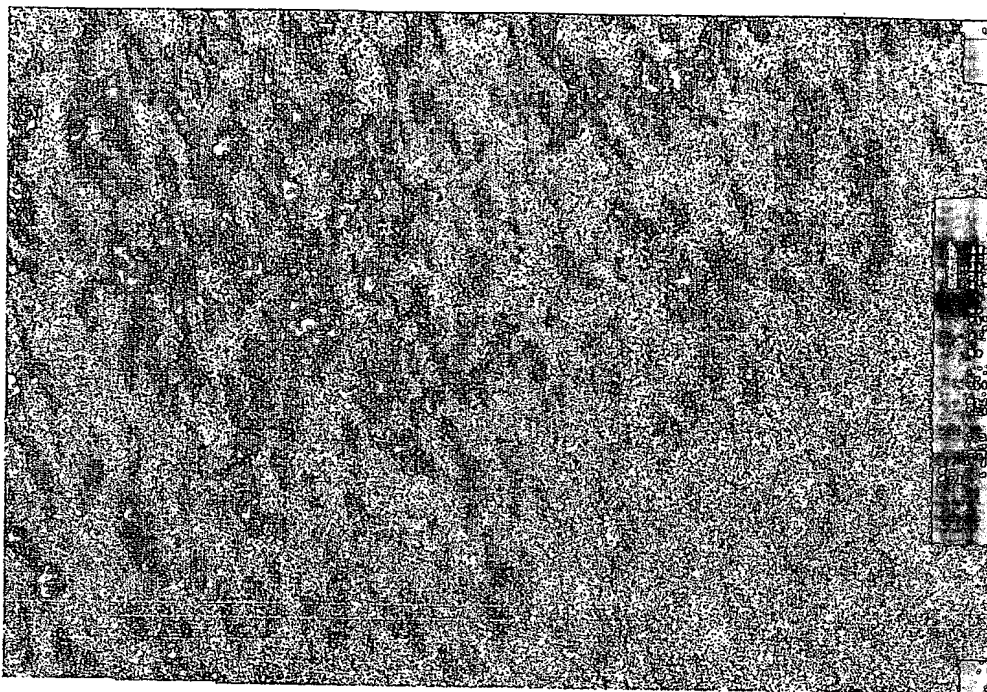


FIG. 8

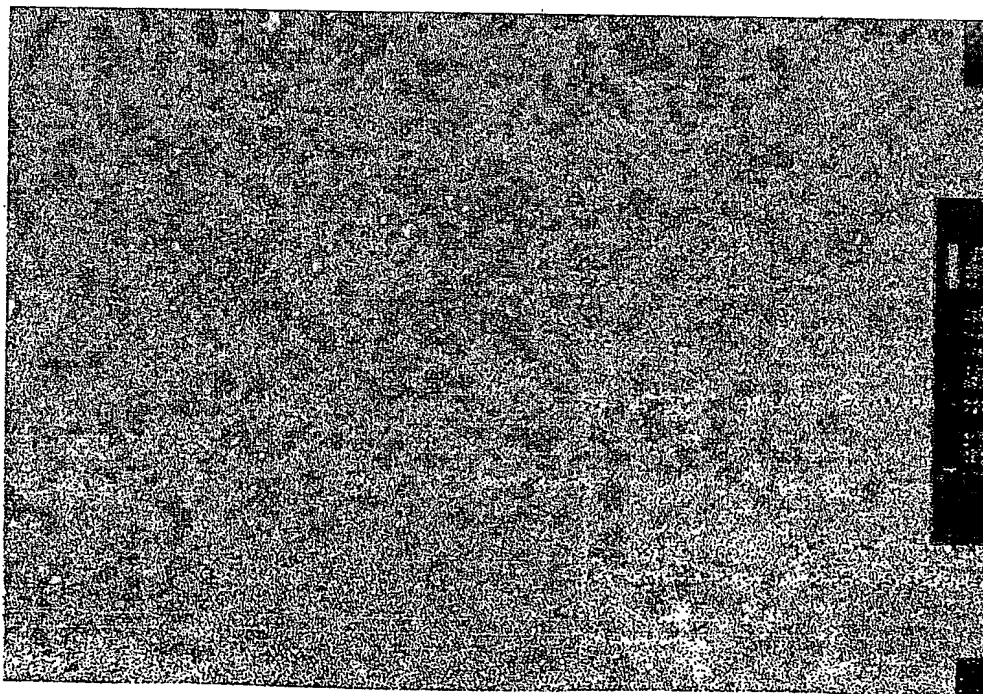


FIG. 7

5/5

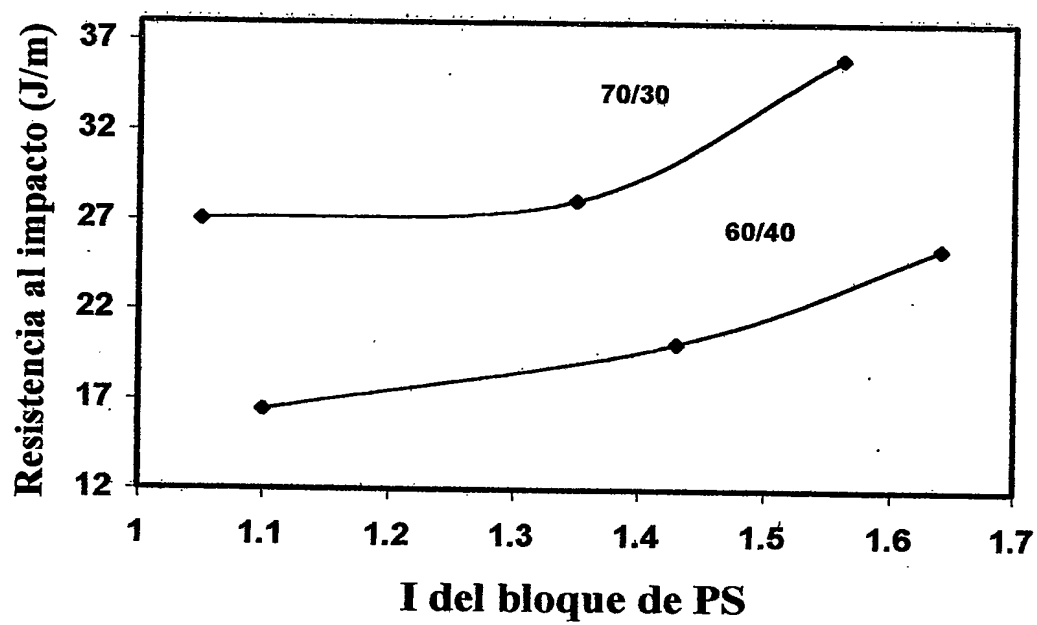


FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
CT/MX 02/00105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.7 C08F 297/04, 287/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.7 C08F 297/04, 287/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5428106 A (SCHRADER, D.) 27.06.1995 Column 4, line 26 - column 6, line 37	1-34
X	EP 879836 A (NIPPON ZEON Co. Ltd) 25.11.1998 Page 4- page 7.	1-34
A	US 4153647 A (GLUKHOVSKOI, V.) 08.05.1979 the whole document	1-34

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2003 (10.07.03)

Date of mailing of the international search report

15 September 2003 (15.09.03)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/MX 02/00105

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5428106 A	27.06.1995	AT 159266 A	15.12.1997
		AU 7555194 A	22.03.1995
		BR 940574 A	16.07.1996
		CA 2170898 A	09.03.1995
		CN 1132517 A	02.10.1996
		DE 69406300 A	20.11.1997
		DK 716664 A	02.06.1998
		EP 716664 A	19.06.1996
		ES 2107857 T	01.12.1997
		JP 8511298 T	26.11.1996
		MX 185748 A	26.08.1997
		TW 268028 A	11.01.1996
		US 5491195 A	13.02.1996
		WO 9506686 A	09.03.1995
EP 879836 A	25.11.1998	JP 11035646 A	09.02.1999
		US 6143832 A	07.11.2000
US 4153647 A	08.05.1979	GB 1532199	15.11.1978

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/MX 02/00105

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C08F 297/04, 287/00

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP⁷ C08F 297/04, 287/00

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	US 5428106 A (SCHRADER, D.) 27.06.1995 Columna 4, línea 26 - columna 6, línea 37	1-34
X	EP 879836 A (NIPPON ZEON Co. Ltd) 25.11.1998 Página 4- página 7.	1-34
A	US 4153647 A (GLUKHOVSKOI, V.) 08.05.1979 Todo el documento	1-34

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

10 Julio 2003 (10.07.2003)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

15 SEP 2003 15.09.03

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la

Búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. Cornejo Muñoz

Nº de teléfono + 34 91 3495591

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Número internacional n°

PCT/MX 02/00105

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 5428106 A	27.06.1995	AT 159266 A	15.12.1997
		AU 7555194 A	22.03.1995
		BR 940574 A	16.07.1996
		CA 2170898 A	09.03.1995
		CN 1132517 A	02.10.1996
		DE 69406300 A	20.11.1997
		DK 716664 A	02.06.1998
		EP 716664 A	19.06.1996
		ES 2107857 T	01.12.1997
		JP 8511298 T	26.11.1996
		MX 185748 A	26.08.1997
		TW 268028 A	11.01.1996
		US 5491195 A	13.02.1996
		WO 9506686 A	09.03.1995
EP 879836 A	25.11.1998	JP 11035646 A	09.02.1999
		US 6143832 A	07.11.2000
US 4153647 A	08.05.1979	GB 1532199	15.11.1978

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.